

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-215569

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01J 23/63

B01D 53/86

B01D 53/94

F01N 3/28

(21)Application number : 07-023168

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.02.1995

(72)Inventor : HIRAYAMA HIROSHI
ISHII MASARU

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND SYSTEM FOR PURIFYING EXHAUST GAS FITTED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ternary catalyst capable of attaining a high rate of purification by suppressing a variation of the oxygen storage ability of cerium and to provide a system for purifying exhaust gas fitted with the ternary catalyst.

CONSTITUTION: The catalyst carrying layer of this ternary catalyst has Ce-Zr double oxide prep'd. from metal alkoxides. The Ce-Zr double oxide can maintain higher oxygen storage ability than the conventional oxide from the early stage of use to the end of repeated use at a high temp. Since cerium oxide is previously heat-treated at $\geq 700^{\circ}\text{C}$, the oxygen storage ability of the cerium oxide is hardly varied and can properly be maintained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-215569

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63			B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
	Z A B		F 0 1 N 3/28	3 0 1 A
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94				1 0 2 B
F 0 1 N 3/28	3 0 1			1 0 4 A
審査請求	未請求	請求項の数3	O L	(全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-23168

(22)出願日 平成7年(1995)2月10日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 平山 洋

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 石井 勝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【目的】セリウムの酸素ストレージ能の変動を抑えることにより、高浄化率を達成することのできる三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置を提供する。

【構成・作用】三元触媒の触媒担持層が金属アルコキシドから調製されたセリウム－ジルコニウム複合酸化物を有する。これにより、使用初期から高温での耐久後までCe－Zr複合酸化物が従来よりも高い酸素ストレージ能を維持する。また、セリウム酸化物が予め700℃以上で熱処理されている。これにより、セリウム酸化物の酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】内燃機関の排気系に設けられ、担体基材と、該担体基材上に形成された触媒担持層と、該触媒担持層に担持された触媒金属と、からなる排気ガス浄化用触媒において、

前記触媒担持層は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、前記排気ガス浄化用触媒は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置。

【請求項 3】内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、前記排気ガス浄化用触媒は、予め 700℃ 以上で熱処理されたセリウム酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒と、排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置とに関する。

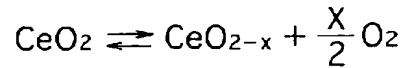
【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備えた排気ガス浄化装置が知られている。排気ガス浄化用触媒（三元触媒）は、例えばコージュライト等の耐熱性セラミックスからなる担体基材と、この担体基材上に形成された活性アルミナ等からなる触媒担持層と、この触媒担持層に担持された Pt 等の触媒金属と、からなる。この三元触媒は、内燃機関の排気ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を浄化すべく、

触媒担持層に主要な成分として、セリウム（Ce）酸化物が添加されている。このセリウム酸化物は、下式により、特に酸化雰囲気下では酸素を貯蔵し、還元雰囲気下では酸素を放出する酸素ストレージ能をもつ。例えば、特公昭 58-20307 号にはセリウムを利用した技術が開示されている。

【0003】

【化 1】



【0004】また、触媒金属とセリウム酸化物とを含む三元触媒は、800℃ 以上の高温下で使用されると、セリウム酸化物の結晶成長により、酸素ストレージ能が低下しやすいと言われている。このため、セリウム酸化物の結晶成長を抑制して高い酸素ストレージ能を維持するため、セリウム酸化物以外にジルコニウム（Zr）酸化物をも添加する手段も開発されている（特開昭 63-116741 号公報、特開平 3-131343 号公報）。例えば、特開昭 63-116741 号公報では、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを少なくとも一部で複合酸化物又は固溶体（セリウム-ジルコニウム複合酸化物（Ce-Zr 複合酸化物））としている。

【0005】一方、空燃比制御装置では、特開昭 61-237858 号公報記載のように、三元触媒の上流側に上流酸素センサが設けられ、三元触媒の下流側に下流酸素センサが設けられ、これら上流酸素センサと下流酸素センサとは制御回路を介して空燃比調整手段と接続されている。上流酸素センサは、三元触媒の上流側において空燃比（A/F）のリッチ又はリーンを検出し、その出力信号を制御回路に出力する。また、下流酸素センサは、三元触媒の下流側において浄化後の排気ガスの酸素濃度を検出し、その出力信号を制御回路に出力する。このため、空燃比調整手段は、上流酸素センサの出力に応じて内燃機関の空燃比を理論空燃比（ストイキ）近傍に調整するとともに、下流酸素センサの出力に応じて上流酸素センサの特性変化（リッチずれ又はリーンずれ）を検出し、上流酸素センサの劣化補正を行う。

【0006】こうして、かかる空燃比制御装置が接続された排気ガス浄化装置では、精密な A/F 制御の下、三元触媒が有効に作用するようになされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置では、浄化率の点で未だ満足できないことが明らかとなった。すなわち、上記従来の三元触媒では、セリウム酸化物の耐久後における酸素ストレージ能が大きく低下する。セリウム酸化物が上記従来の Ce-Zr 複合酸化物である場合も、この Ce-Zr 複合酸化物が硝酸塩から調製されて一部でしか複合化又は固溶化していないた

め、耐久後における酸素ストレージ能が大きく低下する。つまり、従来の三元触媒では、使用初期においては、セリウム酸化物の高い酸素ストレージ能により、内燃機関の排気ガス中のHC、CO及びNO_xの高い浄化率を発揮できるものの、車両が数万km走行した後等では、セリウム酸化物の酸素ストレージ能が低下し、浄化率も低いものになってしまう。これは、高温での耐久後において、セリウム酸化物の結晶が肥大化し、表面積が減少するからである。

【0008】また、かかる三元触媒を備えた排気ガス浄化装置では、使用初期の間は、三元触媒におけるセリウム酸化物の酸素ストレージ能が高く、熱的に不安定であり、使用に従って、その酸素ストレージ能が低く、熱的に安定化することから、安定後の酸素ストレージ能に合わせて上流酸素センサの劣化補正を行うようになされている。このため、使用初期において、例えば上流酸素センサがリッチずれを生じている場合、セリウム酸化物が酸素を長い時間放出し続け、下流酸素センサが排気ガス自体の酸素濃度を中々検出できないこととなる。すなわち、この排気ガス浄化装置では、使用初期の間は、下流酸素センサのリッチ及びリーンの検出が遅れ、これにより上流酸素センサの劣化補正が遅れてしまう。

【0009】このため、従来の三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置では、浄化率の点で未だ満足できるものではない。本発明は、セリウムの酸素ストレージ能の変動を抑えることにより、高浄化率を達成することのできる三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

(1) 請求項1の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気系に設けられ、担体基材と、該担体基材上に形成された触媒担持層と、該触媒担持層に担持された触媒金属と、からなる排気ガス浄化用触媒において、前記触媒担持層は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする。

【0011】(2) 請求項2の排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、前記排気ガス浄化用触媒は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする。

【0012】請求項1、2において、金属アルコキシドは、メトキシド、エトキシド、ブトキシド等いづれでもよいが、溶媒であるアルコールに対する溶解度が高いものが好ましい。なお、金属アルコキシドの代わりにアセチルアセテート塩を用いることもできる。また、溶媒であるアルコールに関しても任意のものを使用できる。また、請求項1、2の排気ガス浄化用触媒（三元触媒）は、セリウム-ジルコニウム複合酸化物（Ce-Zr複合酸化物）以外にネオジウム（Nd）酸化物及びプラセオジウム（Pr）酸化物の少なくとも1種が添加又は複合化若しくは固溶化されていることが好ましい。こうした三元触媒は、より高い酸素ストレージ能を維持することができる。この場合、ネオジウム酸化物等も金属アルコキシドから調製することもできる。

【0013】(3) 請求項3の排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、前記排気ガス浄化用触媒は、予め700℃以上で熱処理されたセリウム酸化物を有することを特徴とする。

【0014】請求項3において、熱処理の温度の下限を700℃と定めたのは、700℃未満では、セリウム酸化物の結晶成長による使用初期の酸素ストレージ能抑制の効果が少なく、例えば400℃程度であれば熱処理に長時間を要するからである。一方、熱処理の温度の上限は900℃であることが好ましい。900℃を超えれば、セリウム酸化物の結晶成長が著しく、使用初期ばかりでなく、使用中の酸素ストレージ能をも抑制してしまうからである。

【0015】熱処理されたセリウム酸化物は、一次粒径が100Å以下、BET比表面積が30m²/g以上であることが好ましい。一次粒径が100Åを超え、かつBET比表面積が30m²/g未満であれば、セリウム酸化物の結晶成長が著しく、使用初期ばかりでなく、使用中の酸素ストレージ能をも抑制してしまうからである。

【0016】請求項3の排気ガス浄化装置に係る排気ガス浄化用触媒（三元触媒）は、以下の方法により製造することができる。すなわち、

(a) まず、セリウム酸化物の粉末を用意する。このセリウム酸化物の粉末を予め熱処理して熱的に安定化させる。このセリウム酸化物の粉末をアルミナ粉末等とともに

にコーティング用スラリーとし、このスラリーにより担体基材に触媒担持層を形成する。そして、この触媒担持層に Pt 等の触媒金属を担持する。

【0017】(b) まず、セリウム酸化物の粉末を用意する。このセリウム酸化物の粉末を予め熱処理して熱的に安定化させる。このセリウム酸化物の粉末に Pt 等の触媒金属を添加する。この触媒金属を担持したセリウム酸化物の粉末をアルミナ粉末等とともに混ぜてコーティング用スラリーを調製し、このスラリーにより担体基材に触媒担持層を形成する。

【0018】(a) 又は (b) の製造方法において、請求項 1、2 と同様、セリウム酸化物の粉末として金属アルコキシドから調製されたものを採用することが好ましい。また、(b) の製造方法で三元触媒を製造することが好ましい。なぜなら、(b) の製造方法のように、セリウム酸化物の粉末に触媒金属を添加し、これを触媒担持層に担持すれば、(a) の製造方法によるよりもセリウム酸化物と触媒金属とが近接し、セリウム酸化物と触媒金属との相互作用が高まり、安定後に高い酸素ストレージ能を得ることができるからである。

【0019】さらに、請求項 3 に係る三元触媒も、請求項 1、2 と同様、セリウム酸化物以外にジルコニウム酸化物、ネオジウム酸化物及びプラセオジウム酸化物の少なくとも 1 種が添加又は複合化若しくは固溶化されていることが好ましい。この場合、請求項 1、2 と同様、セリウム酸化物等を金属アルコキシドから調製することもできる。

【0020】

【作用】

(1) 請求項 1 の三元触媒では、触媒担持層に含有される Ce-Zr 複合酸化物が金属アルコキシドから調製されている。こうして溶液からゾル-ゲル法で調製される Ce-Zr 複合酸化物は、従来の硝酸塩から調製されて一部でしか複合化又は固溶化されていない Ce-Zr 複合酸化物よりも、Ce と Zr とが原子又は分子レベルで均一に混合されて小さな一次粒径を構成し、各粒子がほとんど全体で複合酸化物又は固溶体となっている。そして、この Ce-Zr 複合酸化物は、焼成までを最適に行うことによって、均一で小さな粒径のまま三元触媒に含まれることとなる。このため、この Ce-Zr 複合酸化物は、使用初期から高温での耐久後まで、従来よりも高い酸素ストレージ能を維持する。

【0021】(2) 請求項 2 の排気ガス浄化装置では、三元触媒が金属アルコキシドから調製された Ce-Zr 複合酸化物を有している。こうして溶液から調製される Ce-Zr 複合酸化物は、請求項 1 と同様、使用初期から高温での耐久後まで、従来よりも高い酸素ストレージ能を維持する。

(3) 請求項 3 の排気ガス浄化装置では、三元触媒が予め熱処理されたセリウム酸化物を有しているため、セリウム酸化物がある程度結晶成長されている。このため、使用初期においても、セリウム酸化物の酸素ストレージ能が熱的に安定化されている。すなわち、酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持している。このため、この排気ガス浄化装置では、使用初期の間に下流酸素センサのリッチ及びリーンの検出が遅れることはなく、上流酸素センサの劣化補正は迅速に行われる。

【0022】

【実施例】以下、各請求項記載の発明を試験 1、2 により説明する。

20 【試験 1】試験 1 では、請求項 1、2 を具体化した実施例 1、2 を比較例 1、2 とともに説明する。

(実施例 1)

「Ce-Zr 複合酸化物の調製」まず、セリウムエトキシド ($\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) をエチルアルコールに 0.25mol/l 溶解させたセリウムアルコキシドアルコール溶液と、ジルコニウムエトキシド ($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) をエチルアルコールに 0.55mol/l 溶解させたジルコニウムアルコキシドアルコール溶液とを用意する。

30 【0023】そして、このセリウムアルコキシドアルコール溶液と、ジルコニウムアルコキシドアルコール溶液とを混合し、均一な溶液とする。この溶液を 80°C に保たれた状態で 2 時間以上攪拌、混合する。その後、その溶液にエチルアルコールで希釈した純水をゆっくり添加し、加水分解させる。加水分解に用いる水量は、溶液中のアルコキシド配位子の $1/2$ とした。得られた溶液を減圧濾過を行うことにより、溶媒と溶質とを分離し、前駆体粉末を得た。

40 【0024】次いで、得られた前駆体粉末を 600°C で 5 時間焼成する。こうして Ce-Zr 複合酸化物 (Ce/Zr 比 = 5) を得る。但し、Ce/Zr 比は $0.1 \sim 10$ の間で任意の値とすることができる。

「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナゾル (アルミナ含有率10重量%)	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	40重量部
純水	30重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0025】「触媒担持層の形成」コージェライト製ハニカム担体基材(1.7l)に純水を浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き払い、上記スラリーに浸漬する。これを取り出し、余分なスラリーを吹き払い、温度250℃で20分間乾燥する。これを500℃で1時間焼成する。こうして担体基材上に触媒担持層を形成する。触媒担持層は担体基材1l当たり、120gであった。

【0026】「触媒金属の担持」触媒担持層を形成した担体基材をジニトロジアンミン白金溶液及び硝酸ロジウム溶液に含浸し、引き上げた後、250℃で乾燥することにより、Ptが2.0g/lと、Rhが0.2g/lとを担持する。こうして実施例1の三元触媒を得る。

(実施例2)

「Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物の調製」まず、実施例1と同種のセリウムアルコキシドアルコール溶液0.29mol/l及びジルコニウムアルコキシドアルコール溶液0.33mol/lと、ネオジウムエトキシド(Nd(OC₂H₅)₂)をエチルアルコールに0.*

*0.3mol/l溶解させたネオジウムアルコキシドアルコール溶液と、プラセジウムエトキシド(Pr(OC₂H₅)₂)をエチルアルコールに0.33mol/l溶解させたプラセオジウムアルコキシドアルコール溶液とを用意する。

【0027】そして、これらセリウムアルコキシドアルコール溶液と、ジルコニウムアルコキシドアルコール溶液と、ネオジウムアルコキシドアルコール溶液と、プラセオジウムアルコキシドアルコール溶液とを混合し、均一な溶液とする。この溶液を用い、実施例1と同様、Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物を得る。但し、Ce/Zr/Nd/Pr比は、Ceが1当たり、Zr=0.1~10.0、Nd=0.01~10.0、Pr=0.01~10.0の間で任意の値をとることができる。

【0028】「コーティング用スラリーの調製」実施例1のCe-Zr複合酸化物の代わりに、Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物を用いた以外は実施例1と同様にし、コーティング用スラリーとする。そして、実施例1と同様、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、実施例2の三元触媒を得る。

(比較例1)

「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナゾル (アルミナ含有率10重量%)	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
純水	30重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0029】そして、実施例1と同様、「触媒担持層の形成」を行う。

「Ce-Zr複合酸化物の担持」硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃)と、オキシ硝酸ジルコニウム(ZrO(NO₃)₃)とが溶解した混合水溶液を用意する。上記により触媒担持層を形成した担体基材をこの混合水溶液に1分間浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き飛ばす。これを250℃で20分間乾燥後、空気中において500℃で1時間焼成する。これにより、触媒1l当たりの担持量がCe/Zr比=0.25/0.05molのCe-Zr複合酸化物(Ce/Zr比=5)を担持

する。

【0030】「触媒金属の担持」実施例1と同様、Ce-Zr複合酸化物が担持された触媒担持層にPtとRhとを担持する。こうして比較例1の三元触媒を得る。

(比較例2)

「Ce-Zr複合酸化物の調製」市販のCeO₂粉末(平均粒径;20μm以下、BET比表面積;50m²/g以上)を用意し、このCeO₂粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に浸漬する。これを引き出した後、250℃で20分間乾燥し、空気中において500℃で1時間焼成する。これにより、Ce-Zr複合酸化物(Ce/Zr比=5)を得る。

【0031】

「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	40重量部
純水	30重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0032】そして、実施例1と同様、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、比較例2の三元触媒を得る。

（評価1）上記実施例1、2及び比較例1、2の各三元触媒を空燃比制御装置が接続されたエンジン（排気量；21）の排気系に設ける。そして、各排気ガス浄化装置について、エンジンの排気ガスによる性能評価を行った。

【0033】性能評価項目は以下の通りである。

50%浄化温度（℃）…A/F=14.6（ストイキ）で維持し、その排気ガス温度を低温側から上昇させ、浄*

*化率が50%となった温度を測定した。

10 400℃浄化率（%）…A/F=14.6（ストイキ）の排気ガス温度を400℃に設定し、HC、CO及びNO_xの浄化率を求めた。

【0034】Ce粒径（Å）…セリウム酸化物のXRDピークにより粒径を算出した。

エミッション（g/マイル）…耐久は、入りガス温度800℃において、A/F=14.5（ストイキ）を中心とした一定周期で振幅をかけて100時間行った。この耐久後の活性を評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0035】

20 【表1】

		性能評価試験結果						
		50%浄化温度（℃）			400℃浄化率（%）			Ce粒径 （Å）
		HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x	
実施例	1	310	301	304	94	92	91	130
	2	304	295	298	97	95	93	115
比較例	1	364	351	355	82	80	81	200
	2	320	312	315	89	86	85	180

【0036】

※ ※ 【表2】

		エミッション（g/マイル）					
		耐久前			耐久後		
		HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例	1	0.13	0.42	0.21	0.18	1.2	0.30
	2	0.12	0.38	0.20	0.16	0.9	0.28
比較例	1	0.15	0.30	0.38	0.24	2.1	0.40
	2	0.13	0.45	0.32	0.21	1.6	0.35

【0037】表1及び表2より、実施例1、2の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置は、比較例1、2の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置よりも、耐久後のHC、CO、NO_xの活性が向上していることがわかる。これは、Ce-Zr複合酸化物及びCe-Zr-Nd-Pr複合酸化物が金属アルコキシドから調製されているた

め、比較例1、2のCe-Zr複合酸化物よりも、粒径が細かく維持されているからである。

【0038】したがって、実施例1、2の排気ガス浄化装置は、Ce-Zr複合酸化物及びCe-Zr-Nd-Pr複合酸化物が使用初期から高温での耐久後まで、従来よりも高い酸素ストレージ能をもち、高い浄化率を

発揮できることがわかる。特に、実施例 2 の排気ガス浄化装置は、実施例 1 及び比較例 1、2 の排気ガス浄化装置よりも、耐久後の HC、CO、NO_x の活性が向上していることがわかる。これは、Ce-Zr-Nd-Pr 複合酸化物が Ce-Zr 複合酸化物よりも高い酸素ストレージ能を維持するからである。

【0039】したがって、実施例 2 の排気ガス浄化装置は、より高い酸素ストレージ能により、より高い浄化率を発揮できることがわかる。

【試験 2】試験 2 では、請求項 2 を具体化した実施例 3 ～ 6 を比較例 3、4 とともに説明する。

＊ 【0040】

「コーティング用スラリーの調製」

上記活性アルミナ粉末	150 重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率 10 重量%）	5 重量部
40 重量%の硝酸アルミニウム水溶液	30 重量部
純水	40 重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0041】「触媒担持層の形成」コージェライト製ハニカム担体基材（1.7 l）に純水を浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き払い、上記スラリーに浸漬する。これを取り出し、余分なスラリーを吹き払い、温度 250℃ で 20 分間乾燥する。これを 500℃ で 1 時間焼成する。こうして担体基材上に触媒担持層を形成する。触媒担持層は担体基材 1 l 当たり、120 g であった。

【0042】「触媒金属の担持」触媒担持層を形成した担体基材をジニトロジアンミン白金溶液及び硝酸ロジウム溶液に含浸し、引き上げた後、250℃ で乾燥するこ

「コーティング用スラリーの調製」

活性アルミナ粉末	100 重量部
上記 Ce-Zr 複合酸化物	50 重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率 10 重量%）	5 重量部
40 重量%の硝酸アルミニウム水溶液	30 重量部
純水	40 重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0044】そして、実施例 3 と同様、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、実施例 4 の三元触媒を得る。

（実施例 5）

「セリウム酸化物の調製、熱処理及び触媒金属への添加」実施例 4 と同様、CeO₂ にジルコニウム酸化物を 15 重量% 固溶化させ、熱的に安定化した Ce-Zr 複合酸化物を得る。

【0045】次に、この Ce-Zr 複合酸化物をジニ

＊（実施例 3）

「セリウム酸化物を含む活性アルミナ粉末の調製及び熱処理」活性アルミナ粉末（BET 比表面積；200 m²/g）を硝酸セリウムとオキシ硝酸ジルコニウムとの混合水溶液に含浸する。この後、これを乾燥し、空気中において 800℃ で 5 時間焼成する。こうして、熱的に安定化し、25 重量%のセリウム酸化物と、3.5 重量%のジルコニウム酸化物とを含む活性アルミナ粉末を得る。Ce-Zr 複合酸化物の一次粒径は 80 Å であった。

＊ 【0040】

※とにより、Pt が 1.0 g/l と、Rh が 0.2 g/l とを担持する。こうして実施例 3 の三元触媒を得る。

（実施例 4）

「セリウム酸化物の調製及び熱処理」市販の CeO₂ 粉末（平均粒径；20 μm 以下、BET 比表面積；50 m²/g 以上）を用意し、この CeO₂ 粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に含浸する。これを引き出した後、乾燥し、空気中において 800℃ で 5 時間焼成する。こうして、CeO₂ にジルコニウム酸化物を 15 重量% 固溶化させ、熱的に安定化した Ce-Zr 複合酸化物を得る。Ce-Zr 複合酸化物の一次粒径は 100 Å、BET 比表面積は 30 m²/g であった。

＊ 【0043】

ロジアンミン白金溶液に浸漬し、引き出し後、乾燥する。こうして、Ce-Zr 複合酸化物に 2 重量% の Pt を添加する。

「コーティング用スラリーの調製」実施例 4 の Ce-Zr 複合酸化物の代わりに、Pt を添加した Ce-Zr 複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にしてコーティング用スラリーとする。

【0046】「三元触媒の調製」そして、実施例 3 と同様、「触媒担持層の形成」を行う。触媒担持層を形成した担体基材を硝酸ロジウム溶液に含浸し、引き上げた

後、250℃ で乾燥する。こうして、Pt が 1.0 g/

1と、Rhが0.2g/lとを担持する。こうして実施例5の三元触媒を得る。

(実施例6)市販のCeO₂粉末(平均粒径;20 μ m以下、BET比表面積;50m²/g以上)を用意し、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液、硝酸プラセオジウム水溶液及び硝酸ネオジウム水溶液を各々含浸し、乾燥した後、空气中において800℃で5時間焼成する。

【0047】こうして、実施例4のCe-Zr複合酸化物の代わりに、50重量%のCeO₂と、40重量%のZrO₂と、5重量%のNdO₂と、5重量%のPrO₂とを含む複合酸化物を用いる。他の条件は実施例4と同様にし、実施例6の三元触媒を得る。Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物の一次粒径は80Å、BET比表面積は50m²/gであった。

(比較例3)

「セリウム酸化物を含む活性アルミナ粉末の調製」活性アルミナ粉末(BET比表面積;200m²/g)を硝酸セリウムとオキシ硝酸ジルコニウムとの混合水溶液に含浸する。この後、これを乾燥し、空气中において500℃で5時間焼成する。こうして、熱的に安定化させることなく、25重量%のセリウム酸化物と、3.5重量%のジルコニウム酸化物とを含む活性アルミナ粉末を得る。Ce-Zr複合酸化物の一次粒径は30Åであった。

【0048】そして、実施例3と同様、「コーティング用スラリーの調製」、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、比較例3の三元触媒を得る。

(比較例4)

「セリウム酸化物の調製」市販のCeO₂粉末(平均粒径;20 μ m以下、BET比表面積;50m²/g以

*上)を用意し、このCeO₂粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に含浸する。これを引き出した後、乾燥し、空气中において500℃で5時間焼成する。こうして、CeO₂粉末にジルコニウム酸化物を15重量%固溶化させ、熱的に安定化させていないCe-Zr複合酸化物を得る。Ce-Zr複合酸化物の一次粒径は80Å、BET比表面積は100m²/gであった。

【0049】そして、実施例4と同様、「コーティング用スラリーの調製」、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、比較例4の三元触媒を得る。

(評価2)上記実施例3~6及び比較例3、4の各三元触媒を空燃比制御装置が接続されたエンジン(排気量;2l)の排気系に設ける。そして、各排気ガス浄化装置について、エンジンの排気ガスによる性能評価を行った。性能評価は、排気温度が800℃、A/F=14.5(ストイキ)を中心とした定周期で振幅をかけた100時間の耐久試験である。そして、耐久試験前後の各三元触媒における酸素ストレージ能と浄化率とをエンジンベンチで評価した。

【0050】性能評価項目は以下の通りである。

酸素ストレージ能…排気ガス温度を400℃に設定し、A/Fを14.0(リッチ)と15.0(リーン)とで0.1Hzで変化させ、その時の各三元触媒の出口側の酸素濃度を検出し、理論空燃比の保持時間で測定した。浄化率…A/Fを14.6(ストイキ)で排気ガス温度を400℃に設定して測定した。

【0051】結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

		酸素ストレージ能(秒)		耐久前の浄化率(%)			耐久後の浄化率(%)		
		耐久前	耐久後	HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例	3	5.2	3.2	93	96	99	90	90	92
	4	4.4	3.0	93	95	99	92	89	91
	5	5.1	3.4	93	96	99	90	92	93
	6	5.5	3.6	94	97	99	92	93	93
比較例	3	9.9	2.5	92	97	99	88	88	90
	4	7.2	2.0	93	96	99	90	87	89

【0053】次に、エンジン(排気量;2l)の車両の排気系に各三元触媒を取付け、LA#4モードでのエミッションを測定した。酸素センサを三元触媒上流側の排気系と三元触媒下流側の直後とに2個取りつけ、A/F

の制御を行っている。結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

		エミッション (g/マイル)					
		耐久前			耐久後		
		HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例	3	0.15	0.53	0.21	0.20	1.1	0.29
	4	0.15	0.60	0.19	0.19	1.2	0.30
	5	0.14	0.55	0.21	0.18	0.9	0.28
	6	0.14	0.42	0.22	0.18	0.8	0.27
比較例	3	0.18	0.35	0.38	0.22	1.2	0.31
	4	0.15	0.52	0.30	0.20	1.5	0.33

【0055】表3、4より、実施例3～6の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置は、三元触媒のセリウム酸化物を予め熱処理により安定化しているため、比較例3、4の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置に比べ、耐久前後での酸素ストレージ能の変化が小さくなっていることがわかる。このため、実施例3～6の排気ガス浄化装置は、特に使用初期のNO_xエミッションの悪化を抑制できることがわかる。

【0056】したがって、実施例3～6の排気ガス浄化装置では、三元触媒におけるセリウム酸化物の酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持しているため、使用初期の間でも高い浄化率を発揮できることがわかる。また、実施例3～6の排気ガス浄化装置では、比較例3、4の排気ガス浄化装置に比べ、セリウム酸化物の結晶成長に伴う触媒金属の結晶成長が抑制され、耐久後の性能が向上していることがわかる。

【0057】特に、実施例5の排気ガス浄化装置では、セリウム酸化物にPtが添加されているため、実施例4の排気ガス浄化装置に比べ、セリウム酸化物とPtとの相互作用が高まり、性能が向上していることがわかる。*

*また、実施例6の排気ガス浄化装置では、セリウム酸化物にジルコニウム酸化物、ネオジウム酸化物及びプラセオジウム酸化物を添加し、セリウム酸化物の耐熱性を向上しているため、実施例4の排気ガス浄化装置に比べ、耐久後の性能向上が大きいことがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように、各請求項記載の発明は、各請求項記載の構成を採用しているため、高い浄化率を発揮することができる。すなわち、請求項1の三元触媒では、使用初期から高温での耐久後までCe-Zr複合酸化物が従来よりも高い酸素ストレージ能を維持するため、高い浄化率を発揮することができる。

【0059】また、請求項2の排気ガス浄化装置では、使用初期から高温での耐久後までCe-Zr複合酸化物が従来よりも高い酸素ストレージ能を維持するため、高い浄化率を発揮することができる。さらに、請求項3の排気ガス浄化装置では、三元触媒におけるセリウム酸化物の酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持しているため、使用初期の間でも高い浄化率を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

B01J 23/56

ZAB